

REMOCIÓN DEL COLORANTE REACTIVE RED 195 POR ADSORCIÓN EN PARTÍCULAS DE QITOSANO MODIFICADO

John F. Pérez-Calderón¹, Victoria Santos^{1,2}, Noemí Zaritzky^{1,2}

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CONICET-Facultad de Ciencias Exactas, CIC-PBA, Argentina), Calle 47 y 116 La Plata- Buenos Aires. 2. Depto. de Ingeniería Química-Facultad de Ingeniería (Universidad Nacional de La Plata, Argentina), Calle 1 y 47 La Plata Buenos Aires. E-mail: lic.john.pecal@gmail.com

1. INTRODUCCIÓN

La producción mundial de los colorantes sintéticos se estima que es aproximadamente de 1.6 millones de Tn [1]. Estos compuestos químicos son usados en varias actividades como la industria textil y papelería; su uso genera una gran cantidad de efluentes los cuales deben tratarse previo al volcado. Dentro de los colorantes sintéticos se encuentra el Reactive Red 195 (RR195), que se caracteriza por ser un colorante reactivo azoico. Los colorantes azoicos poseen grupos azo y sulfonados, confiriéndoles características aniónicas. El tratamiento de estos efluentes mediante adsorción se realiza mediante la utilización de diferentes materiales como los bioadsorbentes. Algunos materiales bioadsorbentes se pueden elaborar a base de quitosano (QS) [2], un biopolímero biodegradable, que se obtiene de residuos de crustáceos. La presencia de grupos amino libres le confiere un carácter de polielectrolito catiónico natural [3]. Los objetivos del trabajo fueron: (a) sintetizar partículas esféricas de quitosano (EQ) a través de la técnica de coacervación en medio alcalino; (c) caracterizar la microestructura del material obtenido; (b) determinar el porcentaje de remoción (%RM) de las EQ para la adsorción del colorante RR195 variando condiciones de ensayo; (c) evaluar la capacidad adsorbente de EQ en sistemas con presencia de RR195 y modelar las correspondientes isothermas de sorción; (d) calcular los parámetros termodinámicos del proceso, (e) determinar la cinética de adsorción del proceso; (f) caracterizar las interacciones presentes en el proceso de adsorción usando diferentes técnicas como la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido acoplada a detector de rayos-X (SEM-EDS) y potencial Z (g) Estudiar el proceso de desorción y regeneración del biomaterial.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Reactivos usados

Para la síntesis del adsorbente se utilizó quitosano Sigma-Aldrich con un grado de desacetilación de 75.3 ± 1.1 %. Ácido acético e hidróxido de sodio marca Anedra. Como adsorbato se utilizó el colorante Reactive Red 195 (RR195) provisto por la empresa Industrias Chromeco S.A. (Argentina).

2.2. Síntesis de las partículas adsorbentes

Las EQ se elaboraron por goteo de una solución viscosa de QS al 2.5 % p/v sobre una solución básica de hidróxido de sodio 1M, utilizando una bomba peristáltica Minipuls 3 (Gilson, Francia) a 45 rpm; la solución de QS se preparó disolviendo este biopolímero en ácido acético a una concentración de 2.5% m/v. Los hidrogeles formados por precipitación del QS al ser goteado en solución alcalina se lavaron con agua destilada hasta liberar el exceso de álcali, posteriormente se secaron a 55°C en una estufa de convección forzada durante 24 horas.

2.3. Caracterización del material

La caracterización estructural del material adsorbente antes y después del proceso de adsorción se realiza por medio de: Microscopia Electrónica de Barrido con detector de Energía de Dispersión de Rayos-X (SEM-EDS) usando un microscopio NeoScope Benchtop JEOL JCM-6000 (JEOL, U.S.A); Espectroscopia con transformada de

Fourier (FTIR) usando un espectrofotómetro Thermo Nicolet iS10 (Thermo Scientific, U.S.A); Potencial-Z por medio de un Nanoparticle Analyzer SZ-100-Z (Horiba Instruments Inc., Japón) y porosimetría de adsorción/desorción de N₂ usando un porosímetro Micromeritics Modelo 2020 (Micromeritics, U.S.A).

2.4. Estudios de adsorción en sistemas batch

En los experimentos de adsorción se evaluó el porcentaje de remoción (%RM) y la capacidad de adsorción (Q) de las EQ en diferentes condiciones de ensayo (dosis del adsorbente y valores de pH). El %RM y la Q fueron determinados por medio de la Ec. 1 y 2 en las cuales C₀ es la concentración inicial de la solución (mg.L⁻¹), C_f es la concentración final (mg.L⁻¹), C_t es la concentración a un tiempo t (mg.L⁻¹), V es el volumen de la solución (L) y W es la masa de adsorbente (g) en términos de cantidad de biopolímero.

$$\%RM = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)}{W} \times V \quad (2)$$

Los experimentos tipo batch consistieron en usar como adsorbato 50 mL de solución de RR195, el pH del medio se ajustó con hidróxido de sodio y ácido clorhídrico 0.1M, la velocidad de agitación se mantuvo constante durante los ensayos usando un shaker con control de temperatura. La concentración final de colorante se determinó mediante espectrofotometría uv-visible usando espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, U.S.A) a una longitud de onda de 538 nm.

2.5. Estudios de isoterma de equilibrio y cinética de adsorción

Para estudiar la cinética de adsorción de EQ se determinó la capacidad de adsorción (Q) durante el tiempo de proceso usando la Ec.2. En el caso de alcanzar el equilibrio, Q corresponde a Q_e. Las isotermas de equilibrio de adsorción se estudiaron matemáticamente usando los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Redlich-Peterson (R-P). Las isotermas de adsorción se estudiaron a pH máximo de adsorción. La cinética de adsorción fue analizada usando los modelos de Pseudoprimer orden (Ps1), pseudosegundo orden (Ps2), Elovich y modelo mixto de difusión y adsorción (MSR-DK).

2.6. Desorción y Regeneración del Adsorbente

La desorción y regeneración se llevó a cabo sometiendo la matriz bio-compuesta resultante de las cinéticas en agua destilada a pH=12. Luego del proceso de regeneración se estudiaron dos ciclos de adsorción donde la C₀ de colorante fue 300 mg.L⁻¹, cada uno con un ciclo intermedio de desorción.

2.7. Análisis estadístico

Las regresiones no lineales para determinar los parámetros de los modelos se estudiaron usando el software Origin Pro 8 (OriginLab Corporation, U.S.A.). La bondad del ajuste fue evaluada teniendo en cuenta: el coeficiente de determinación (R²), el error porcentual absoluto medio (%e) y la distribución chi-cuadrado (χ²). El análisis de varianza (ANOVA) se realizó para evaluar las diferencias significativas entre las muestras; los medios se compararon mediante una prueba de LSD-Fisher utilizando un nivel de confianza del 95% (diferencia significativa, P≤0.05).

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización del material antes y después del proceso de adsorción

Las micrografías de EQ antes del proceso de adsorción se muestran en la Fig.1 a) y b). La morfología superficial y transversal de las EQ presentan una apariencia porosa con algunos pliegues suavizados entre los poros. Las propiedades microestructurales como área superficial fue 0.102 m².g⁻¹, esto se determinó por porosimetría usando el método BET, el diámetro medio de poro corresponde a mesoporo (20.07 nm) y la curva de adsorción/desorción de N₂ indica una escasa interconexión de poros (Fig.1c), por lo tanto se podría inferir que el proceso de adsorción está gobernado por interacciones electrostáticas, puentes de hidrogeno, difusión, etc. En la Fig. 1d se muestra la imagen de las EQ después del proceso de adsorción del colorante RR195,

como es evidente en el espectro resultante del microanálisis SEM con sonda de electrones de barrido (EDS) se encontró que en la superficie de las EQ hay presencia de azufre (S), proveniente de la molécula de colorante, lo cual corrobora la interacción con los grupos aminos libres de las EQ.

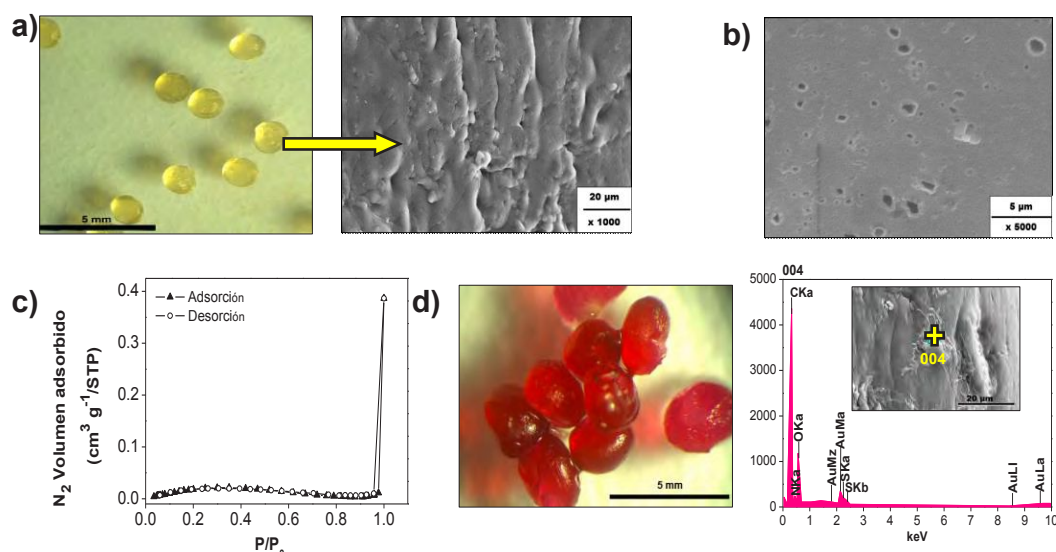


Figura 1. Micrografías de partículas esféricas de quitosano(EQ) obtenidas de: a) superficie, b) corte transversal; c) isoterma de adsorción/desorción de N₂ y d) micrografía y espectro EDS de EQ después de la adsorción

La Fig.2a) muestra el espectro FTIR para EQ antes y después del proceso de adsorción. Para el caso de las EQ antes de la adsorción se presentaron las siguientes bandas características: a) 3360 cm⁻¹ correspondiente a vibraciones del estiramiento del grupo -OH, grupo -NH y enlaces tipo puente de hidrógeno, b) entre 2920 y 2863 cm⁻¹ estiramientos simétricos del -CH alifático como la vibración de tensiones del C-H, c) a 1657 cm⁻¹ estiramiento del grupo carbonilo C=O, d) a 1551 cm⁻¹ vibración de flexión del grupo amida II, la cual se solapa con la flexión del grupo amino en 1549 cm⁻¹, e) a 1420 cm⁻¹ grupo amida I (-NH₂) y 1374 cm⁻¹ se produce la vibración de flexión simétrica modo "tijera" del grupo amida I, f) a 1156 cm⁻¹ vibración de flexión asimétrica C-O-C, g) a 1060 cm⁻¹ y 1020 cm⁻¹ bandas correspondientes a las vibraciones que involucran estiramiento del grupo alcohólico C-OH características de los polisacáridos.

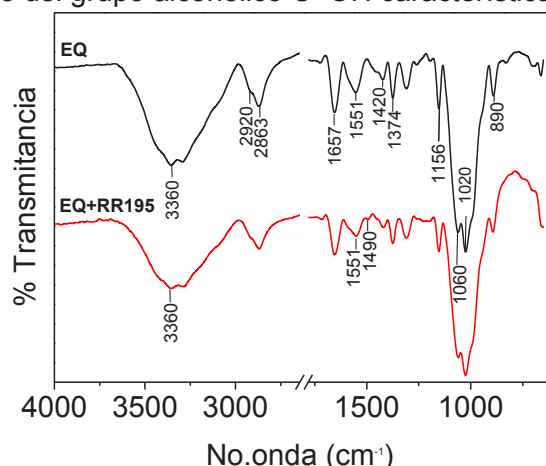


Figura 2. Espectros FTIR de partículas esféricas de quitosano (EQ) antes y después de la adsorción (EQ+RR-195)

En el espectro de las EQ después de la adsorción (EQ+RR195) se pudo observar diferencias con respecto al espectro de EQ debido por la interacción de los grupos amino (-NH₃⁺) protonados de las EQ y el grupo sulfonato (-SO₃⁻) del colorante, que generaron los siguientes cambios: (i) debilitamiento de las bandas alrededor de 3360 cm⁻¹ (fuerzas intermoleculares entre las moléculas presentes). (ii) al terminar la banda

2863 cm^{-1} disminuye la intensidad del hombro a causa de la interacción $-\text{NH}_3^+ \cdots \text{SO}_3^-$ [4], (iii) aparición de una pequeña banda en 1490 cm^{-1} debido a los grupos los $-\text{SO}_3^-$ del colorantes [5] esto confirma que el proceso de adsorción se debe a interacciones electrostáticas y/o puentes de hidrogeno [6], (iv) debilitamiento de la banda a 1551 cm^{-1} debido a la interacción de los grupos amino libres con el colorante [5].

3.2 Estudios de adsorción del colorante RR195

En la Fig.3 se muestra los resultados de %RM variando parámetros de adsorción. Para el caso de la dosis de las EQ (Fig.3.a) es evidente que al aumentar la cantidad de material adsorbente aumenta el %RM, debido a que hay mayor cantidad de sitios activos en la superficie expuesta promoviendo la adsorción. Para el caso de la variación de pH (Fig.3b) el mayor %RM se presentó a pH 4, esto se debe a que en esta condición los grupos amino del quitosano se encuentran libres debido a que el pKa del este compuesto es 6.5; cuando el pH del medio está por debajo a 4 el %RM disminuye ya que a estas condiciones las EQ tienden a disolverse en el medio altamente ácido. En Fig 3b se muestra el cambio de potencial-Z (PZ) del material adsorbente antes y después del proceso para conocer el punto isoeléctrico (pH_{IEP}) de EQ. Según los resultados el pH_{IEP} se ubicó entre pH 6 y 7, en este rango la matriz poseen una carga superficial cercana a la neutralidad. Como se indicó el pKa de este polímero es 6.5 por lo que a pH inferiores el PZ es positivo, demostrando que la superficie del adsorbente posee una carga positiva, posibilitando la atracción entre el colorante de características aniónicas y los grupos amino libres del Quitosano. Los PZ de EQ antes de adsorber fueron mayores en comparación con los de después de la adsorción, sin embargo el pH_{IEP} no sufrió cambios significativos, lo cual implica que en el proceso de adsorción hay presencia de interacciones de naturaleza electrostática [7]. Para la variación de la velocidad de agitación (Fig.3c) se observó que el aumento de este parámetro incrementa el %RM, esto se presenta debido a que la movilidad del sistema favorece la distribución de las moléculas del colorante sobre las EQ. Estos resultados sirvieron para definir los parámetros de trabajo para el estudio de las isotermas y cinéticas de adsorción.

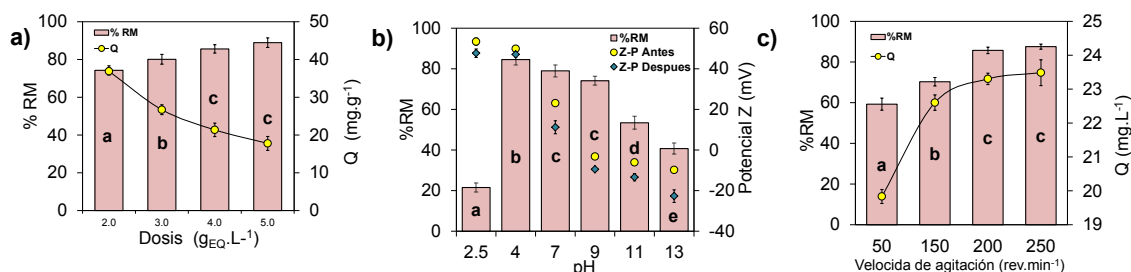


Figura 3. Porcentaje de remoción (%RM) y capacidad de adsorción (Q) variando condiciones de adsorción: a) Dosis del adsorbente, b) pH, d) Velocidad de agitación. Valores promedio para cada ensayo con diferentes letras indica existe diferencia significativa mediante una prueba de LSD de Fisher con un nivel de confianza del 95% y un n=3

3.3 Isotherma y cinéticas de Adsorción

Los resultados de las regresiones no lineales de los modelos de isoterma y el análisis de la bondad del ajuste indicó que el modelo que mejor ajusto fue el R-P; este incorpora tres parámetros en una solución empírica (Ec.3) y utiliza elementos de los modelos de Langmuir y Freundlich proponiendo un modelo híbrido donde la adsorción no está dada únicamente en la monocapa [8]. La Ec.3 describe esta isoterma donde, K_{RP} ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) y α ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) son las constantes de la isoterma de R-P y β es un exponente con valores entre 0 y 1; los resultados experimentales y el ajuste se presentan en la Fig.4a).

$$Q_e = Q_{\text{DR}} \cdot \exp^{-\epsilon^2 \cdot K_{\text{DR}}} \quad (3) \quad \ln K_C = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

Para el caso de 318K los parámetros calculados por el modelo R-P fueron: $K_{\text{RP}}=59.2\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$, $\alpha=0.7\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ y $\beta=0.7$ ($\chi^2=3$, $R^2=0.98$ y $\%e=1.7$), para esta temperatura la

capacidad máxima de adsorción (Q_m) fue de 82.1 mg.g^{-1} posicionando a las EQ dentro de los tres mejores adsorbentes para este colorante [9]. Con los resultados obtenidos a las diferentes temperaturas de ensayo se calcularon los parámetros termodinámicos, aplicando la ecuación de Van't Hoff (Ec.4) donde K_c corresponde a la constante de distribución en el equilibrio, R es la constante de los gases ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ΔH es la entalpía y ΔS la entropía. Para determinar la energía libre de Gibbs involucrada en el proceso (ΔG) se usó la Ec.5. Los resultados obtenidos indicaron que el proceso es endotérmico, espontáneo y el mecanismo es fisiadsorción ($\Delta H = 20.7 \pm 1.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$); por otro lado $\Delta S = 0.10 \pm 6 \times 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; valores positivos de ΔS indican un aumento en la aleatoriedad en la interfase solución-sólido durante la adsorción por ende existe afinidad de las moléculas de RR195 por EQ.

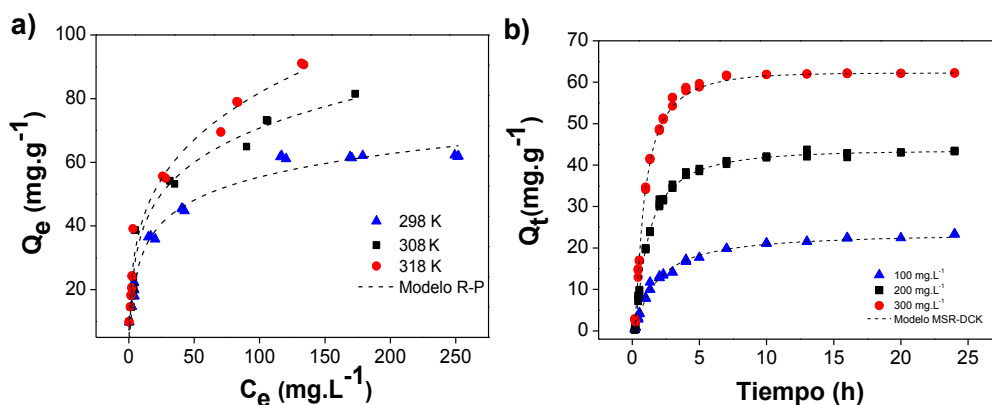


Figura 4. a) Isotermas de adsorción de RR-195 usando matriz pellet cerámico-quitosano (PQO) reticulado a pH=2. b) Cinéticas de adsorción de RR-195 usando PQO pH=2 y concentraciones iniciales (C_0) de colorante diferente: 100 mg.L^{-1} y 200 mg.L^{-1} . En línea punteada se presenta regresión no lineal del modelo que mejor ajuste

Los resultados de las cinéticas de adsorción se muestran en la Fig 4b), estos indicaron que el modelo que mejor ajuste fue el MSR-DCK, el cual se fundamenta en la existencia dos mecanismo simultáneos que gobiernan el proceso; la difusión del colorante en la matriz y la adsorción en los sitios activos [10]. La Ec.6 describe el modelo MSR-DCK donde k ($\text{L.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) es la constante cinética de reacción $u_{eq} = 1 - (C_e/C_0)$ representa el equilibrio relativo de consumo ($0 \leq u_{eq} \leq 1$), el efecto de la difusión se tiene en cuenta a través del coeficiente b (especialmente por $\tau(\text{min})$). Los valores a y b de la Ec.5 se obtuvieron mediante la regresión no lineal y representan: $b = 2 \cdot k \cdot C_0 \cdot \tau^{0.5} (u_{eq} - 1)$; en donde $\tau = r^2 / (\pi \cdot D)$; r es el radio del sitio de reacción, D es el coeficiente de difusión del adsorbato sobre la superficie del adsorbente en la interface y $a = k \cdot C_0 \cdot (u_{eq} - 1)$. Para el caso de una $C_0 = 300 \text{ mg.L}^{-1}$ los parámetros obtenidos por este modelo fueron: $k = 6.94 \times 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $\tau = 0.055 \text{ min}$ ($\chi^2 = 1.4$, $R^2 = 0.97$ y $\%e = 3.6$).

$$Q_t = Q_e \frac{\exp(a \cdot t + b \cdot t^{0.5}) - 1}{(u_{eq} \cdot \exp(a \cdot t + b \cdot t^{0.5}) - 1)} \quad (6)$$

3.4 Proceso de desorción/regeneración del material

Para analizar la regeneración del adsorbente se realizó el proceso de desorción de las EQ a pH=12. Experimentalmente se tomó EQ adsorbidas con colorante expuestas a una $C_0 = 300 \text{ mg.L}^{-1}$ durante 24 hrs resultando un valor de capacidad de adsorción equilibrio (Q_e) de 62.27 mg.g^{-1} . En la Fig 5a. se muestran los resultados obtenidos realizando dos ciclos de adsorción y uno de desorción. En la desorción el pH alcalino produce la desprotonización de los grupos amino generando que las interacciones electrostáticas entre el quitosano y el colorante disminuyan [11]. Después del ciclo de desorción y de un segundo ciclo de adsorción se alcanzó un %RM de 73.27%; siendo en el primer ciclo un 84.48%. Con respecto al tiempo se denota que al cabo de 11 horas en los dos ciclos se alcanza la capacidad máxima de adsorción; estos

resultados indican que las EQ son materiales que pueden ser sometidos a la regeneración y reutilización para la adsorción del RR195.

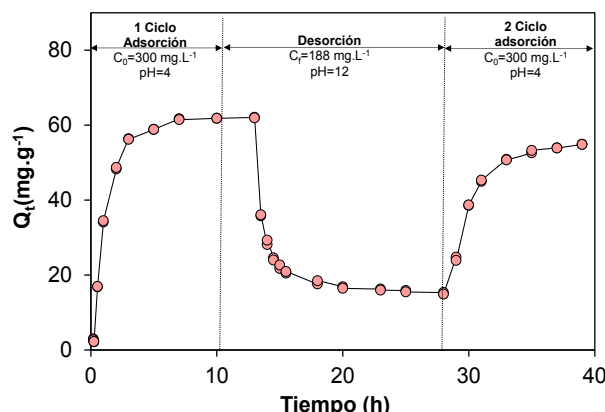


Figura 5. Ciclos de Adsorción/desorción de RR195 usando esferas de quitosano (EQ)

4. CONCLUSIONES

La matriz bio-compuesta formulada usando un pellet cerámico de alúmina y quitosano reticulado iónicamente con ácido oxálico es un excelente material para la remoción de colorantes, este material exhibió una capacidad máxima de adsorción de 334 mg.g⁻¹ siendo la más alta reportada en bibliografía para este colorante, estos resultados indican que la matriz posee amplias aplicaciones tecnológicas como la utilización en el diseño columnas de adsorción.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Hunger, Dyes, General Survey, in: Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, Frankfurt, 2003: pp. 1–10. doi:10.1021/ja0335418.
- [2] G. Crini, Non-Conventional Adsorbents for Dye Removal, in: S.K. Sharma (Ed.), Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications, John Wiley & Sons, Beverly, U.S.A, 2015: p. 359. doi:10.1002/9781118721001.ch10.
- [3] J. Lizardi-Mendoza, W. Argüelles-Monal, M. Goycoolea-Valencia, Chemical characteristics and functional properties of chitosan, in: S. Bautista-Baños, G. Romanazzi, A. Jiménez-Aparicio (Eds.), Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities, Academic Press/Elsevier, USA, 2016: pp. 3–31. doi:10.1016/B978-0-12-802735-6.00001-X.
- [4] K. Takayama, M. Hirata, Y. Machida, T. Masada, T. Sannan, T. Nagai, Effect of interpolymer complex formation on bioadhesive property and drug release phenomenon of compressed tablet consisting of chitosan and sodium hyaluronate., Chemical & Pharmaceutical Bulletin. 38 (1990) 1993–1997. doi:10.1248/cpb.38.1993.
- [5] Q. Liu, B. Yang, L. Zhang, R. Huang, Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite, International Journal of Biological Macromolecules. (2015). doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.10.008.
- [6] W. Wang, G. Tian, D. Wang, Z. Zhang, Y. Kang, L. Zong, A. Wang, All-into-one strategy to synthesize mesoporous hybrid silicate microspheres from naturally rich red palygorskite clay as high-efficient adsorbents, Nature:Scientific Reports. 6 (2016). doi:10.1038/srep39599.
- [7] X. Liu, L. Zhang, Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies, Powder Technology. 277 (2015) 112–119. doi:10.1016/j.powtec.2015.02.055.
- [8] O. Redlich, D.L. Peterson, A useful adsorption isotherm, The Journal of Physical Chemistry. 63 (1959) 1024. doi:10.1021/j150576a611.
- [9] J. Pérez-Calderón, M. V Santos, N. Zaritzky, Reactive RED 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent: Analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms, Journal of Environmental Chemical Engineering. 6 (2018) 6749–6760.
- [10] M. Haerifar, S. Azizian, Mixed surface reaction and diffusion-controlled kinetic model for adsorption at the solid/solution interface, Journal of Physical Chemistry C. 117 (2013) 8310–8317. doi:10.1021/jp401571m.
- [11] C.Y. Chen, J.C. Chang, A.H. Chen, Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the templated crosslinked-chitosan nanoparticles, Journal of Hazardous Materials. 185 (2011) 430–441. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.051.